



TITLE:

Understanding Gate Adsorption Behavior on Flexible Metal-Organic Frameworks with the Aid of X-Ray Structural Analysis Toward Their Potential Applications(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Hiraide, Shotaro

CITATION:

Hiraide, Shotaro. Understanding Gate Adsorption Behavior on Flexible Metal-Organic Frameworks with the Aid of X-Ray Structural Analysis Toward Their Potential Applications. 京都大学, 2018, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2018-03-26

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k21129>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により本文は2020-08-04に公開

京都大学	博士（工学）	氏名	平出 翔太郎
論文題目	Understanding Gate Adsorption Behavior on Flexible Metal–Organic Frameworks with the Aid of X-Ray Structural Analysis Toward Their Potential Applications (X 線構造解析に立脚したソフト多孔性錯体が示すゲート吸着挙動の解明とその潜在能力検討)		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は、ソフト多孔性錯体 (Flexible metal–organic frameworks: Flexible MOFs) の一種である ELM-11 ($[\text{Cu}(\text{BF}_4)_2(4,4'\text{-bipyridine})_2]_n$) の CO_2 ゲート吸着挙動を対象に、Flexible MOF の新規構造解析手法の確立と、ゲート吸着挙動の熱力学モデルの妥当性検証、およびその潜在能力の評価を目的としたものであり、6 章から構成されている。</p> <p>第 1 章は序論であり、Flexible MOFs が次世代の吸着材料として注目されている一方でその実質的な性能評価が行われていない現状と、Flexible MOF が示す構造変形を伴う吸着現象 (ゲート吸着) の解明を目的とした熱力学および結晶学的アプローチの動向に関して概観している。また、既往の研究における問題点を指摘し、本論文の目的とそのためのアプローチ、各章の概要が述べられている。</p> <p>第 2 章では、粉末 X 線構造解析に物理化学的健全性を導入すべく分子シミュレーションを組み合わせた手法を開発し、CO_2 を包摂した ELM-11 の原子構造 (Open 構造) を精密に同定することに成功している。また、得られた全原子モデルを用いた分子シミュレーションおよび自由エネルギー解析に基づき、273 K における構造変形によるホストフレームワークの不安定化の寄与 ΔF^{host} を算出している。さらに、ΔF^{host} と Open 構造が温度に依存しないものと仮定することで、258–283 K における実測のゲート吸着挙動を良い精度で予測可能であることを示している。これは、熱力学モデルの妥当性を示唆する結果であるものの、予測値には僅かながら系統的な誤差が存在していることが述べられている。</p> <p>第 3 章では、ゲート吸着挙動の熱力学モデルの妥当性を厳密に実証すべく、独立した 2 通りの手法から構造変形によるホストの内部エネルギー変化 ΔU^{host} を求め、その整合性を確認している。1 つは、ゲート吸着前後の構造モデルに対する量子化学計算から求める手法であり、前章よりも更に発展させた新規構造解析法を用いることで、未知であったゲート吸着前の ELM-11 の原子構造を同定し、ΔU^{host} を算出している。他方では、195–298 K のゲート吸着挙動に熱力学モデルを適用することで各温度での ΔF^{host} を算出し、その温度依存性から ΔU^{host} を求めている。両者の値は良好に一致することが示されており、このことからゲート吸着挙動の熱力学モデルが実在系においても妥当であると結論付けられている。同時に、ΔF^{host} の温度依存性、すなわちホストのエントロピー変化が、実在系においてはゲート圧を決定する重要な因子であることが強調されている。</p> <p>第 4 章では、低温下において生じる ELM-11 の多段 CO_2 ゲート吸着挙動に着目しており、未知構造解析および自由エネルギー解析を通して、複雑なゲート吸着挙動においても熱力学モデルが適用可能であることを示している。また、構造変化を示す Flexible MOF のみに潜在する能力として、ホストの内部エネルギー変化 ΔU^{host} が吸着熱を一部相殺することによる自己熱抑制能を見出しており、その定式化および評価を行っている。さらに、工業的応用を見越し、実際の炭素回収貯留技術を想定した ELM-11 の自</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	平出 翔太郎
<p>己熱抑制能および CO₂ 選択率について議論しており、より高温において吸着熱の抑制効率が上昇すること、また、従来材料を凌駕する CO₂ 選択率の発現が見込めることが述べられている。</p> <p>第 5 章では、ELM-11 の自己熱抑制能が吸着性能に及ぼす影響を具体的にすべく、Vaccum pressure swing adsorption による CO₂/CH₄ 分離工程を想定した評価を行い、現在最も有望視されている剛直な MOF(HKUST-1)と比較している。ELM-11 は、等温条件において CO₂ 吸着量およびワーキングキャパシティで HKUST-1 に劣るものの、CO₂ 選択率や Regenerability で優勢であることを示している。一方で、熱収支に基づく温度変化を組み込んだ吸着性能評価においては、自己熱抑制能によって吸着性能の低下が最小限に留められるために、CO₂ 吸着量、ワーキングキャパシティ、CO₂ 選択率および Regenerability 全てにおいて、ELM-11 が HKUST-1 を凌駕することを明らかにしている。また、Flexible MOF を用いた吸着分離工程には、ゲート圧以下において吸着質を完全に取り去ることができない問題があることを明確化しており、それを解決するための Flexible MOF と剛直な MOF を組み合わせた新規吸着システムが提案されている。さらに、ELM-11 と HKUST-1 を組み合わせた新規吸着システムと HKUST-1 のみを用いた従来システムとの比較検討を通して、従来システムに対する提案システムの優位性が明らかにされている。</p> <p>第 6 章では、本論文で得られた成果を総括するとともに、今後の展望について述べている。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、ソフト多孔性錯体 (Flexible metal-organic frameworks: Flexible MOFs) の一種である ELM-11 ($[\text{Cu}(\text{BF}_4)_2(4,4'\text{-bipyridine})_2]_n$) の CO_2 ゲート吸着挙動を対象に、Flexible MOF の新規構造解析手法の確立と、ゲート吸着挙動の熱力学モデルの妥当性検証、およびその潜在能力の評価を目的としたものであり、得られた主な成果は以下のとおりである。

1. 粉末 X 線構造解析に物理化学的健全性を導入すべく分子シミュレーションを組み合わせた手法を開発し、 CO_2 を包摂した ELM-11 の原子構造を精密に同定した。さらに、得られた全原子モデルを用いた自由エネルギー解析に基づき、実測ゲート圧 (258–283 K) の予測に成功した。これは、熱力学モデルの妥当性を示唆するものであるが、予測値には僅かながら系統的誤差が認められた。
2. 195–298 K のゲート吸着挙動に熱力学モデルを適用し、構造変形による内部エネルギー変化 ΔU^{host} を求め、ゲート吸着前後の構造に対する量子化学計算から算出した値との整合性を確認することで、前述の系統的誤差の原因を明らかにし、熱力学モデルの健全性を実証した。
3. 複雑な多段のゲート吸着についても熱力学モデルが適用可能であることを明らかにした。また、Flexible MOF のみに潜在する能力として、 ΔU^{host} が吸着熱を一部相殺することによる自己熱抑制能を見出しており、その定式化および評価を通して潜在能力の有用性を示した。
4. Vacuum pressure swing adsorption による CO_2/CH_4 分離を想定し、熱収支に基づく温度変化を組み込んだ吸着性能評価を行うことで、ELM-11 の能力が、現在最も有望視されている剛直な MOF (HKUST-1) を凌駕することを明らかにした。さらに、Flexible MOF を用いた吸着分離工程には、ゲート圧以下において吸着質を完全に取り去ることができない問題があることを明確にしておき、その課題解決のために、Flexible MOF と剛直な MOF を組み合わせた新規吸着プロセスを提案し、従来プロセスに対するその優位性を示した。

本論文は、ゲート吸着挙動の熱力学的、結晶学的理解を推進するとともに、Flexible MOF を用いた吸着分離プロセスへの活路を開いたという意味において、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 30 年 2 月 16 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。